

中药杭白芷化学成分的研究

卢 嘉, 金 丽, 金永生, 陈海生*

(第二军医大学药学院天然药物化学教研室, 上海 200433)

[摘要] **目的:** 研究杭白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan 根的化学成分。**方法:** 采用 90% 乙醇渗漉提取, 所得提取物经硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯系统和氯仿-甲醇系统)梯度洗脱, Sephadex LH-20(氯仿-甲醇)及制备薄层等方法分离纯化, 光谱法鉴定结构。**结果:** 分离得到 17 个化合物, 经鉴定分别为异欧前胡素(1)、欧前胡素(2)、佛手柑内酯(3)、别欧前胡素(4)、花椒毒酚(5)、8-甲氧基-5-羟基补骨脂素(6)、白当归素(7)、佛手酚(8)、白当归脑(9)、栓翅芹烯醇(10)、水合氧化前胡内酯(11)、广金钱草碱(12)、棕榈酸(13)、豆甾醇(14)、 β -谷甾醇(15)、 β -胡萝卜苷(16)、蔗糖(17)。**结论:** 化合物 8 和 12 为首次从杭白芷中分离得到。化合物 12 为首次从伞形科植物中分离得到。所有香豆素化合物均为呋喃香豆素衍生物。

[关键词] 白芷; 化学成分; 呋喃香豆素; 广金钱草碱

[中图分类号] R 282.71 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0258-879X(2007)03-0294-05

Chemical constituents in roots of *Angelica dahurica* var. *formosana*

LU Jia, JIN Li, JIN Yong-sheng, CHEN Hai-sheng* (Department of Natural Medicinal Chemistry, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

[ABSTRACT] **Objective:** To investigate the chemical constituents in the roots of *Angelica dahurica* var. *formosana*. **Methods:** The dried rhizomes of *Angelica dahurica* var. *formosana* were chopped and extracted with 80% EtOH for 3 times under reflux. The EtOH extract was isolated by chromatography on silica gel using a gradient solvent system (PE: EtOAc & CHCl₃: MeOH) and Sephadex LH-20. The structures of the contents were elucidated by nuclear magnetic resonance and MS spectral analysis. **Results:** Seventeen compounds were identified, namely, isoimperatorin (1), imperatorin (2), bergapten (3), alloimperatorin (4), xanthotoxol (5), cnidilin (6), byakangelicin (7), bergaptol (8), byakangelicol (9), pabulenol (10), oxypeucedanin hydrate (11), desmodimine (12), palmitic acid (13), stiamasterol (14), β -sitosterol (15), β -daucosterin (16), and sucrose (17). **Conclusion:** Compounds 8 and 12 have been isolated from *Angelica dahurica* var. *formosana* for the first time. Compound 12 has been firstly isolated from Umbelifera plants. All the coumarin compounds belong to linear 6, 7-furanocoumarins.

[KEY WORDS] *Angelica dahurica*; chemical constituents; linear 6,7-furanocoumarins; alkaloid

[Acad J Sec Mil Med Univ, 2007, 28(3):294-298]

中药白芷为伞形科当归属植物白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. 或杭白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan 的干燥根。白芷始载于《神农本草经》, 性温味辛, 具有散风除湿、通窍止痛、消肿排脓之功效^[1], 临床主要用于治疗感冒头痛、眉棱骨痛、鼻塞、鼻渊、牙痛、白带和疮疡肿痛等。

现代药理实验表明白芷所含的呋喃香豆素具有平喘、降压、抗菌、解痉、光敏、抑制脂肪细胞合成等多种药理作用^[2-3]。前人主要对其脂溶性部位进行了研究, 而其水溶性部位报道较少。为了深入研究白芷的有效物质基础, 更好地评价白芷药材的质量, 本实验对杭白芷脂溶性和水溶性部位进行了系统研

究。

1 仪器和材料

熔点测定仪: 天津分析仪器厂 RY-2 型熔点测定仪(温度计未校正); 红外光谱仪: Bruker Vector; 核磁共振仪: Bruker AVANCE II-600; Bruker AVANCE II-300; Bruker DRX-500; 质谱仪: ESI-MS 用 HP1100 型质谱仪(LC-MSD System, ESI model)测定; 柱层析填料: 硅胶 H (200~300 目), 青岛海洋化工厂; Sephadex LH-20 (Pharmacia); 反相硅胶 C18 (40~70 μ m), Merck 公司; 薄层硅胶板:

[作者简介] 卢 嘉, 硕士生. E-mail: lujiabaobao@hotmail.com

* Corresponding author. E-mail: haishengc@hotmail.com

HSHF₂₅₄ 硅胶预制板,烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂产品;TLC 显色剂:20% H₂SO₄ 乙醇,碘蒸气。

白芷药材于2004年5月购于上海市华宇药业有限公司,经第二军医大学药学院生药学教研室张汉明教授鉴定为伞形科当归属植物杭白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan 的干燥根。本实验所用标准品均系本课题组前期实验所制,经 HPLC 鉴定,纯度为 99%。

2 方法和结果

2.1 提取与分离 杭白芷干燥根 5 kg,粉碎成粗粉,用 6 倍量 90% 乙醇热回流提取 3 次,每次 3 h,滤液合并,减压蒸馏除去乙醇得稠浸膏 320 g。浸膏用水稀释后,先用 1/2 倍体积乙酸乙酯萃取 3 次,分出乙酸乙酯层,减压浓缩得乙酸乙酯萃取物 90 g,水层再用 1/2 倍体积正丁醇萃取 3 次,分出正丁醇层,减压浓缩得正丁醇萃取物 70 g。乙酸乙酯萃取物进行硅胶(200~300 目,8×120 cm)柱层析,用不同比例的石油醚-乙酸乙酯混合溶剂(1:0→100:1→80:1→60:1→40:1→20:1→10:1→0:1)依次洗脱,收集合并得到 12 个流分。各流分分别再经硅胶(200~300 目)柱层析,以氯仿-甲醇→1:0→120:1→100:1→90:1→70:1→60:1→50:1→40:1→30:1→25:1→20:1→15:1→10:1→5:1→2:1→1:1)梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 柱层析,氯仿-甲醇(1:1)或甲醇洗脱,制备薄层及液相制备,从流分 3~5 中分得化合物 **1**(52 mg)、**2**(33 mg)、**14**(47 mg)、**15**(39 mg)、**16**(78 mg);流分 6~8 中分得化合物 **1**(40 mg)、**2**(60 mg)、**3**(52 mg)、**4**(22 mg)、**5**(16 mg)、**6**(19 mg)、**13**(34 mg);流分 9 中分得 **7**(13 mg)、**8**(17 mg)、**9**(13 mg)、**10**(30 mg)、**11**(15 mg)。正丁醇萃取物加水稀释,上 AB-8 型大孔树脂,以 30% 乙醇、60% 乙醇和 90% 乙醇梯度洗脱,分别得到 30% 乙醇部位 20 g,60% 乙醇部位 8 g 和 90% 乙醇部位 15g。经 C₁₈ 反相硅胶柱层析, Sephadex HL-20 甲醇洗脱,90% 乙醇部位分得化合物 **1**(23 mg)、**2**(22 mg)、**4**(12 mg)、**11**(18 mg)、30% 乙醇部位分得化合物 **12**(52 mg)、**17**(9 mg)。

2.2 化合物的结构鉴定 化合物 **1**:无色针晶,紫外灯下呈黄色荧光,m. p. 108~109℃。ESI-MS m/z:271 [M+H]⁺。结合¹H NMR、¹³C NMR、DEPT 谱,确定分子式为 C₁₆H₁₄O₄。¹H NMR (600 MHz,

DMSO-d₆, δ): 8.18 (1H, dd, J = 9.6, 0.6 Hz, H-4), 8.04 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.37 (1H, d, J = 0.6 Hz, H-8), 7.34 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 6.33 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.54 (1H, t, J = 7.2 Hz, CH), 4.98 (2H, d, J = 7.2 Hz, CH), 1.74 (3H, s, CH₃), 1.67 (3H, s, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆, δ): 160.08 (C-2), 112.41 (C-3), 138.94 (C-4), 148.59 (C-5), 113.90 (C-6), 157.46 (C-7), 93.60 (C-8), 152.03 (C-9), 106.77 (C-10), 146.06 (C-2'), 105.39 (C-3'), 69.31 (C-1''), 119.40 (C-2''), 139.59 (C-3''), 25.43 (CH₃), 18.00 (CH₃)。以上数据与文献^[4-7]报道的异欧前胡素一致,故鉴定化合物 **1** 为异欧前胡素(isoimperatorin)。

化合物 **2**:无色针晶,m. p. 101~102℃。EI-MS、¹H NMR、¹³C NMR 数据与文献^[4-7]报道的欧前胡素一致。TLC 的 R_f 值与欧前胡素标准品一致,故鉴定化合物 **2** 为欧前胡素(imperatorin)。

化合物 **3**:白色细针状结晶,m. p. 185~186℃,紫外灯下显蓝紫色荧光,UV 和 IR 均显示简单香豆素类化合物特征吸收峰。ESI-MS m/z:217 [M+H]⁺。结合¹H NMR、¹³C NMR、DEPT 谱,确定分子式为 C₁₂H₈O₄。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 8.16 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-4), 7.59 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.13 (1H, s, H-8), 7.03 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 6.27 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-3), 4.27 (3H, s, OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, δ): 161.21 (C-2), 112.40 (C-3), 139.33 (C-4), 143.24 (C-5), 119.81 (C-6), 158.31 (C-7), 93.70 (C-8), 152.64 (C-9), 106.43 (C-10), 144.76 (C-2''), 105.01 (C-3''), 60.01 (OCH₃)。以上数据与文献^[4-7]基本一致,且 TLC 的 R_f 值与佛手柑内酯标准品一致,故鉴定化合物 **3** 为佛手柑内酯(bergapten)。

化合物 **4**:无色针晶,m. p. 225~226℃,薄层板上紫外光下呈黄绿色荧光。EI-MS (m/z): 270 (M⁺)。结合¹H NMR、¹³C NMR、DEPT 谱,确定分子式为 C₁₆H₁₄O₄。¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆, δ): 8.15 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-4), 8.01 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.05 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-3), 5.10 (1H, m, H-2''), 3.69 (2H, d, J = 6.6 Hz, H-1''), 1.84, 1.71 (各 3H, s, 2×CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆, δ): 159.78 (C-2), 113.2 (C-3), 142.12 (C-4),

123.00(C-5), 124.78(C-6), 145.00(C-7), 128.36(C-8), 140.50(C-9), 113.58(C-10), 146.81(C-2'), 106.01(C-3'), 27.09(C-1''), 121.97(C-2''), 131.39(C-3''), 25.30(CH₃), 17.86(CH₃)。将以上数据与文献^[4-7]中的别欧前胡素一致,故鉴定化合物**4**为别欧前胡素(alloimperatorin)。

化合物**5**:无色针晶, m. p. 252~254℃。EI-MS m/z : 216(M⁺)。结合¹H NMR、¹³C NMR、DEPT谱,确定分子式为C₁₂H₈O₄。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, δ): 7.80(1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.72(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.27(1H, s, H-5), 6.82(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.38(1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 6.18(1H, br, OH); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃, δ): 160.01(C-2), 114.35(C-3), 144.75(C-4), 110.60(C-5), 126.06(C-6), 144.37(C-7), 129.34(C-8), 139.00(C-9), 115.77(C-10), 147.06(C-2'), 106.77(C-3')。以上数据与文献^[7]报道花椒毒素一致,故鉴定化合物**5**为花椒毒酚(xanthotoxol)。

化合物**6**:无色针晶, m. p. 114~115℃, 紫外灯下呈黄色荧光。结合¹H NMR、¹³C NMR、DEPT谱,确定分子式为C₁₂H₈O₅。¹H NMR(300 MHz, DMSO-d₆, δ): 8.18(1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 8.05(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 7.45(H, s, 5-OH), 7.30(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 6.35(1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.10(3H, s, OCH); ¹³C NMR(75 MHz, DMSO-d₆, δ): 169.89(C-2), 112.36(C-3), 139.83(C-4), 141.16(C-5), 114.77(C-6), 145.54(C-7), 125.41(C-8), 139.56(C-9), 107.05(C-10), 146.15(C-2'), 105.32(C-3'), 61.18(OCH₃)。以上数据与文献^[3]报道的8-甲氧基-5-羟基补骨脂素一致,故鉴定化合物**6**为8-甲氧基-5-羟基补骨脂素(cnidilin)。

化合物**7**:无色针晶, m. p. 124~126℃。EI-MS m/z : 334(M⁺)。结合¹H NMR、¹³C NMR、DEPT谱,确定分子式为C₁₇H₁₈O₇。¹H NMR(600 MHz, CD₃OD, δ): 8.25(1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.82(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.22(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.29(1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.20(3H, s, OCH₃), 3.85(1H, dd, $J = 7.8, 3.0$ Hz, -CH-), 2.39(2H, br, s, OH), 1.33(3H, s, CH₃), 1.29(3H, s, CH₃); ¹³C NMR(150 MHz, CD₃OD, δ): 160.13(C-2), 112.88(C-3), 139.42(C-4),

144.88(C-5), 114.55(C-6), 150.17(C-7), 126.86(C-8), 143.94(C-9), 107.51(C-10), 145.23(C-2'), 105.31(C-3'), 71.51(C-1''), 76.02(C-2''), 76.08(C-3''), 26.66(CH₃), 25.06(CH₃), 60.74(OCH₃)。以上数据与文献^[4-7]报道的白当归素一致,故鉴定化合物**7**为白当归素(byakangelicin)。

化合物**8**:无色针晶。EI-MS m/z : 202(M⁺)。结合¹H NMR、¹³C NMR、DEPT谱,确定分子式为C₁₁H₆O₄。¹H NMR(600 MHz, DMSO-d₆, δ): 11.24(1H, br, s, 5-OH), 8.23(1H, d, $J = 10$ Hz, H-4), 7.88(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.17(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 7.13(1H, s, H-8), 6.24(1H, d, $J = 10$ Hz, H-3); ¹³C NMR(150 MHz, DMSO-d₆, δ): 160.27(C-2), 110.82(C-3), 139.64(C-4), 147.75(C-5), 112.38(C-6), 156.90(C-7), 90.87(C-8), 152.53(C-9), 104.55(C-10), 144.83(C-2'), 110.82(C-3')。以上数据与文献^[8]报道佛手酚一致,故鉴定化合物**8**为佛手酚(bergaptol)。该化合物为首次从杭白芷中分离得到。

化合物**9**:无色针晶, 紫外灯下为橙黄色荧光, m. p. 112~114℃。ESI-MS m/z : 317(M⁺+H)。结合¹H NMR、¹³C NMR、DEPT谱,确定分子式为C₁₆H₁₆O₆。¹H NMR(600 MHz, CD₃OD, δ): 8.21(1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.80(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.20(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.27(1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 4.55(1H, d, $J = 9.8$ Hz, -OCH₂-), 4.27(1H, t, $J = 9.0$ Hz, -CH-), 4.19(3H, s, OCH₃), 3.83(1H, $J = 9.0$ Hz, -OCH₂-), 1.26(3H, s, CH₃), 1.23(3H, s, CH₃); ¹³C NMR(150 MHz, CD₃OD, δ): 162.62(C-2), 151.71(C-7), 146.93(C-2'), 146.15(C-5), 144.81(C-9), 141.56(C-4), 128.42(C-8), 116.38(C-6), 113.19(C-3), 108.61(C-10), 106.46(C-3'), 78.33(C-1''), 76.81(C-2''), 72.70(C-3''), 61.45(OCH₃), 26.61(CH₃), 25.21(CH₃)。以上数据与文献^[5-7]报道的白当归脑一致,故鉴定化合物**9**为白当归脑(byakangelicol)。

化合物**10**:无色针晶, m. p. 136~138℃。EI-MS m/z : 286(M⁺)。结合¹H NMR、¹³C NMR、DEPT谱,确定分子式为C₁₆H₁₄O₅。¹H NMR(600 MHz, DMSO-d₆, δ): 8.29(1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 8.02(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.36(1H, s, H-8), 7.30(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.34(1H, d, $J =$

9.6 Hz, H-3), 5.37 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, =CH₂), 5.09 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, =CH₂), 4.91 (1H, br, s, -OH), 4.48 ~ 4.32 (3H, m, -OCH₂-CH-), 1.32 (3H, s, CH₃); ¹³CNMR (150 MHz, DMSO-d₆, δ): 160.43 (C-2), 112.34 (C-3), 140.02 (C-4), 145.01 (C-5), 113.87 (C-6), 157.81 (C-7), 93.82 (C-8), 152.32 (C-9), 106.93 (C-10), 146.31 (C-2'), 105.62 (C-3'), 75.71 (C-1''), 72.90 (C-2''), 149.21 (C-3''). 以上数据与文献^[9]报道的栓翅芹烯醇一致,故鉴定化合物 **10** 为栓翅芹烯醇(pabulenol)。

化合物 **11**: 无色针晶, m. p. 132°C。EI-MS m/z (%) : 304 (M⁺), 289, 286, 264, 256, 244, 228, 215, 202 (100), 185, 174, 157, 129, 111, 97, 85, 59, 43。结合¹H NMR、¹³CNMR、DEPT 谱, 确定分子式为 C₁₆H₁₆O₆。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 8.16 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.60 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 7.13 (1H, s, H-8), 6.99 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 6.26 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.55 (1H, dd, $J = 10.2, 3.0$ Hz, Hb-C-Ha), 4.45 (1H, dd, $J = 10.0, 7.8$ Hz, Hb-C-Ha), 3.92 (1H, dd, $J = 7.8, 3.0$ Hz, H-2'), 2.33 (2H, br, s, OH), 1.37 (3H, s, CH₃), 1.32 (3H, s, CH₃); ¹³CNMR (150 MHz, CDCl₃, δ): 161.14 (C-2), 112.95 (C-3), 139.07 (C-4), 148.50 (C-5), 114.21 (C-6), 158.07 (C-7), 94.72 (C-8), 152.46 (C-9), 107.26 (C-10), 145.23 (C-2'), 104.73 (C-3'), 71.65 (C-1''), 74.46 (C-2''), 76.53 (C-3''), 26.63 (CH₃), 25.14 (CH₃)。以上数据与文献^[7]报道的水合氧化前胡内酯一致,故鉴定化合物 **11** 为水合氧化前胡内酯(oxypeucedanin hydrate)。

化合物 **12**: 无色胶状物, ESI-MS m/z : 237 (M⁺)。结合¹H NMR、¹³CNMR、DEPT 谱, 确定分子式为 C₁₂H₁₅NO₄。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD, δ): 9.31 (1H, s, CHO), 7.13 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-3), 6.34 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-4), 5.21 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-4), 4.70 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-11), 4.61 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-11), 4.30 (1H, d, $J = 9.4, 6.1$ Hz, H-8), 2.67 (1H, m, H-7), 1.57 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-9), 1.13 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10)。¹³CNMR (150 MHz, CD₃OD, δ): 180.34 (C-1), 174.35 (C-12), 146.08 (C-5), 133.17 (C-2), 128.17 (C-3), 111.74 (C-4), 82.06 (C-8), 63.64

(C-6), 56.59 (C-11), 45.11 (C-7), 18.64 (C-9), 14.54 (C-10)。以上数据与文献^[10]报道的广金钱草碱一致,故鉴定化合物 **12** 为广金钱草碱(desmodimine)。该化合物为首次从该植物中分得,该结构类型也是首次从伞形科植物中分发现。

化合物 **13**: 白色粉末, m. p. 54 ~ 56°C。EI-MS m/z : 256 (M⁺), 227, 213, 185, 171, 157, 129, 115, 97, 与棕榈酸的质谱一致, 并与对照品共薄层 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **13** 为棕榈酸(palmitic acid)。

化合物 **14**: 白色结晶, m. p. 168 ~ 169°C。EI-MS m/z : 412 [M⁺], 397, 271, 255, 229, 213, 187, 159, 147, 83。结合¹H NMR、¹³CNMR、DEPT 谱, 确定分子式为 C₂₉H₄₈O。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 0.70 (3H, s, H-18), 0.80 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-29), 0.81 (3H, t, $J = 8.0$ Hz, H-27), 0.85 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-28), 1.01 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21), 3.25 (1H, m, H-3), 5.02 (1H, dd, $J = 9.0, 16.0$ Hz, H-23), 5.17 (1H, dd, $J = 9.0, 16.0$ Hz, H-22), 5.35 (1H, t, $J = 2.5$ Hz, H-6)。¹³CNMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 37.22 (C-1), 31.51 (C-2), 71.85 (C-3), 42.21 (C-4), 140.83 (C-5), 121.75 (C-6), 31.73 (C-7), 31.72 (C-8), 50.16 (C-9), 36.58 (C-10), 21.24 (C-11), 39.71 (C-12), 42.20 (C-13), 56.81 (C-14), 24.32 (C-15), 28.91 (C-16), 56.02 (C-17), 12.11 (C-18), 19.41 (C-19), 40.50 (C-20), 21.23 (C-21), 138.38 (C-22), 129.32 (C-23), 51.21 (C-24), 31.94 (C-25), 19.03 (C-26), 12.21 (C-27), 21.13 (C-28), 19.04 (C-29)。以上数据与文献报道豆甾醇(stiamasterol)一致。

化合物 **15**: 无色针晶, EI-MS m/z (%) : 414 (M⁺) 397 (100), 271, 255, 229, 213, 187, 159, 147, 83。与β-谷甾醇的质谱一致, 并与对照品共薄层 R_f 值一致, 故鉴定为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 **16**: 白色无定形粉末, m. p. 287 ~ 289°C, Libermann-Burchard 反应阳性, EI-MS m/z : 576 [M⁺], ¹H NMR 与β-胡萝卜素一致, 并与对照品共薄层 R_f 值一致, 故鉴定为β-胡萝卜素(β-daucosterin)。

化合物 **17**: 白色结晶, m. p. 185 ~ 186°C。EI-MS m/z : 180 (M⁺), 与蔗糖对照品共薄层 R_f 值一致, 故鉴定为蔗糖(sucrose)。

化合物 **1~12** 的结构式见图 1。

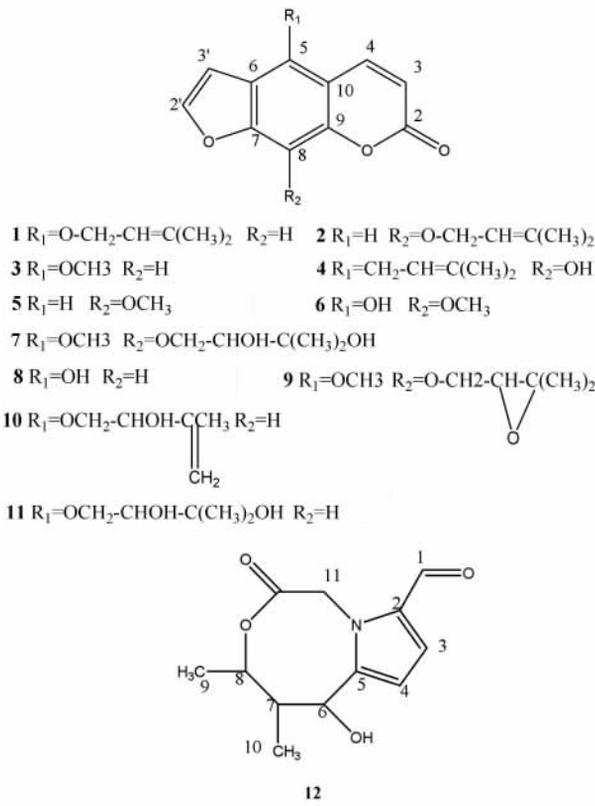


图 1 化合物 1~12 的结构式
 Fig 1 Structures of compound 1-12

3 讨论

我国为白芷的主产地,占世界白芷产量的 90% 以上。白芷含有多种有效成分,具有多种药理作用,在临床上应用广泛,尤其在消炎、镇痛、皮肤病方面作用显著。白芷的镇痛部位能有效地预防化学组织损伤诱致的持续自发痛,对原发性热和机械痛敏也有抑制作用^[11],但其有效物质及作用机制尚未明确,因此,对中药白芷进行深入系统的研究,有助于阐明其药理活性物质基础。从目前白芷的临床应用

来看,白芷多以复方形式出现,临床多为水煎剂。我们对白芷水溶性部位的系统研究,明确了其主要成分依然是香豆素类化合物-异欧前胡素、水合氧化前胡内酯、别欧前胡素、欧前胡素等,还有部分多糖和苷类物质结构尚在鉴定中。此次我们还在白芷中首次发现了生物碱成分,其药理活性未见有报道。水溶性部位的研究对于明确白芷活性成分与临床应用的对应关系有着积极的意义,也为白芷的深入开发提供了化学依据。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[S]. 北京:化学工业出版社,2005:89.
 [2] 王梦月,贾敏如,马逾英,等. 白芷总香豆素的药理作用研究[J]. 时珍国医国药,2005,16:954-956.
 [3] 梁波,徐丽珍,邹忠梅,等. 川白芷化学成分研究[J]. 中草药,2005,36:1132-1135.
 [4] 杨涓,邓赞,周在德,等. 中药川白芷化学成分的研究[J]. 化学研究与应用,2002,14:227-229.
 [5] 于德泉,杨峻山. 分析化学手册 第七分册,核磁共振波谱分析[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,1999:449-468.
 [6] 周继铭,余朝菁,杭宜卿. 白芷的研究 V. 化学成分的研究[J]. 中草药,1987,18:242-246.
 [7] Elgamal M H A, Elewa N H, Elkhisy E A M, et al. ¹³C NMR chemical shifts and carbon-proton coupling constants of some furocoumarins and furochromones[J]. Phytochemistry, 1979, 18:139-143.
 [8] 杨秀伟,严仲铠,顾哲明,等. 羌活化学成分的研究[J]. 中草药,1993,24:507-511.
 [9] 孙汉董,林中文,钮芳娣,等. 伞形科中药的研究 IV: 法落海素的结构[J]. 云南植物研究,1981,3:279-281.
 [10] 杨峻山,苏亚伦,王玉兰. 广金钱草化学成分的研究[J]. 药理学杂志,1993,28:197-201.
 [11] 彭小莉,高喜玲,陈军,等. 白芷的抗持续性伤害作用的评价: 蜜蜂毒模型和福尔马林模型的比较研究[J]. 神经解剖学杂志,2004,20:48-54.

[收稿日期] 2006-11-27

[修回日期] 2007-01-20

[本文编辑] 尹茶

欢迎订阅

《第二军医大学学报》

ISSN 0258-879X
 CN31-1001/R

JOURNAL OF MEDICAL COLLEGES OF PLA ISSN 1000-1948
 CN31-1002/R

上海市翔殷路 800 号(邮编:200433) 邮发代号:4-373

上海市翔殷路 800 号(邮编:200433) 邮发代号:4-725